

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number : 01-203284

(43) Date of publication of application : 16.08.1989

(51) Int. Cl.

C04B 41/87  
A61L 27/00

(21) Application number : 63-027029

(71) Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22) Date of filing : 08.02.1988

(72) Inventor : KUMANO NAOTO  
OGURI YASUO

## 54) CERAMIC IMPLANT AND PRODUCTION THEREOF

### (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a bioimplant material suitable for use as an artificial dental root, etc., by adhering a powdery hydroxyapatite-zirconia mixture to the surface of a zirconia molded body, calcining this molded body and carrying out hydrothermal treatment.

CONSTITUTION: Hydroxyapatite powder is mixed with zirconia powder and this powdery mixture is adhered to the surface of a molded body of partially stabilized zirconia. The molded body is then calcined and hydrothermally treated to obtain a ceramic implant having a coating layer of a porous sintered body of a hydroxyapatite-zirconia mixture on the surface of a zirconia sintered body.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-203284

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月16日

C 04 B 41/87

Z-7412-4G

A 61 L 27/00

6779-4C

C 04 B 41/87

A-7412-4G 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 セラミックス製インプラント及びその製造方法

⑮ 特 願 昭63-27029

⑯ 出 願 昭63(1988)2月8日

⑰ 発 明 者 木 島 直 人 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 小 栗 康 生 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

セラミックス製インプラント及びその製造方法

## 2 特許請求の範囲

(1) ジルコニア焼結体の表面にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合物からなる多孔質焼結体の被覆層を有するセラミックス製インプラント。

(2) 部分安定化ジルコニアよりなる成形体の表面にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合粉末を被覆したのち焼成し、次いで水熱処理することを特徴とするセラミックス製インプラントの製造方法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジルコニア焼結体の表面に、ヒドロキシアパタイト(以下、HAPと略す)とジルコニアの混合物からなる多孔質焼結体の被覆層を有するセラミックス製インプラント及びそ

の製造方法に関する。

(従来の技術)

人工歯根などの硬組織用の生体インプラント材料としては、従来からステンレス合金、チタン合金などの金属、及び単結晶アルミナ、アルミナ焼結体、ジルコニア焼結体、カーボンなどのセラミックスが主に使用されており、これらは生体組織と直接に結合しないために生体不活性なインプラント材料とされている。一方、HAP焼結体、α型リン酸三カルシウム(以下、α-TCFと略す)焼結体、β型リン酸三カルシウム焼結体は、いわゆる生体活性なインプラント材料であり、生体組織と直接に化学結合が起こる材料として注目されている。

また、近年では生体活性な物質を生体不活性な材料の表面にプラズマ溶射によって被覆する試みがなされている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記の生体不活性なインプラント材料を生体内に埋入して使用した場合には、

生体組織と直接に結合しないために、長期間経過すると緩みが発生してしまふ。一方、生体活性なインプラント材料は、前述のような緩みは発生しないが、機械的強度においては生体不活性な材料と比較して劣っているために、生体内での使用中に破損しやすい。

また、生体活性な物質を生体不活性な材料の表面にプラズマ溶射によって被着したものは、プラズマ溶射表面層と芯材との接合力が弱くて剥離しやすい。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は上記の点に鑑み種々検討した結果、ジルコニア焼結体の表面にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合物からなる多孔質焼結体の被覆層を有するセラミックス製インプラントは、機械的強度が高く生体内で破損せず、かつ芯材と強固に接合された生体活性な表面多孔層が生体内で生体組織と結合し、長期間の使用にも耐え得る材料となるとの知見を得て本発明に到達した。

HAPとジルコニアの多孔質焼結体を被覆させる方法は種々有り得ようが、最も好適には、上述の如くに得られた焼成前のジルコニア成形体表面にHAPとジルコニア粉末を被着せしめ、全体を焼成し、次いで水熱処理する方法が採用される。HAPは焼成により $\alpha$ -TCPに変化するが、水熱処理により再びHAPに変化することとなる。この場合、HAP粉末としては、 $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{9-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ) の化学式で示されるものが使用される。

HAPと混合されるジルコニア粉末としては、安定化剤の含有の有無に関係なく、ジルコニアを主成分とする粉末ならば良い。

HAPとジルコニアの混合割合は、HAPに対するジルコニアの重量比率が0.05～20の範囲内で選択される。より好ましくは、前記比率が0.1～2.5になるように混合する。HAPに対するジルコニアの重量比率が0.05より小さいと、得られたインプラントの被覆層の気孔

すなわち、本発明の要旨は、ジルコニア焼結体の表面にHAPとジルコニアの混合物からなる多孔質焼結体の被覆層を有するセラミックス製インプラント及びその製造方法に存し、更には、部分安定化ジルコニアよりなる成形体の表面にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合粉末を被着したのち焼成し、次いで水熱処理することを特徴とするセラミックス製インプラントの製造方法に存する。

以下、本発明を詳細に説明するに、本発明で使用する部分安定化ジルコニア粉末としては、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ などを安定化剤として固着したジルコニア粉末である。

部分安定化ジルコニア粉末よりなる成形体は、プレス成形、押出成形、鋳込成形、射出成形およびテープ成形など、さまざまな成形方法によって成形されるが、好ましくは、複雑形状の成形体の製造が可能な鋳込成形法及び射出成形法によるのが良い。

本発明においてジルコニア焼結体の表面に

率が小さくなって生体活性が小さくなるとともに、芯材となるジルコニア焼結体と被覆層の熱膨張率の大きな差により、焼成後の冷却時に被覆層表面及びジルコニア焼結体と被覆層の界面に多数の亀裂が発生してしまふ。

一方、HAPに対するジルコニアの重量比率が20より大きいと、得られたインプラントの被覆層の気孔率が小さくなるとともにHAPの含有量が減るために、生体活性は極めて小さくなってしまふ。

部分安定化ジルコニアよりなる成形体の表面にHAPとジルコニアの混合粉末を被着する方法としては、混合粉末を成形体の表面に均一に被着する方法が選ばれる。具体的には、HAPとジルコニアの混合粉末を水に均一に分散させてスラリーを作り、このスラリー中に部分安定化ジルコニアよりなる成形体を浸漬することにより、スラリー中の水分が成形体内に吸収されると同時に混合粉末が均一に成形体表面に被着される方法が用いられる。また、上記スラリー

を成形体上に噴霧することによっても、同様な被覆が可能である。

焼成は、 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行う。温度が低すぎると、ジルコニア焼結体の密度と強度が低くなってしまい。一方、温度が高すぎると、アパタイトとジルコニアの混合物からなる多孔質焼結体の気孔率が低下するとともに、生成した $\alpha$ -TCPが溶解してしまい。また、温度が高すぎると、ジルコニア焼結体の密度と強度が低下してしまい。すなわち、焼成を適正な温度範囲内で行うことにより、インプラントの芯材となるジルコニア焼結体の密度と強度を高くすると同時に、インプラントの被覆層となる多孔質焼結体の気孔率を大きくできる。

尚、この焼成によりHAPより生じる $\alpha$ -TCPとジルコニアは、多孔性を保ちながら強固に結合し、また、芯材となるジルコニア焼結体と多孔質焼結体との間で両者は強固に結合が得られるが、これらはいずれもHAP中の $\text{Ca}^{2+}$ イオンのジルコニア粉末及び芯材ジルコニアへの移

動、拡散によるものと推定される。

水熱処理は、 $60^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で実施されることが望ましい。温度が低すぎると $\alpha$ -TCPからHAPへの反応時間が非常に長くなり、温度が高すぎると装置が高価となるので工業的には不向きである。

水熱処理に要する時間は、通常10分ないし50時間である。処理時間が短すぎると、 $\alpha$ -TCPの表面だけがHAPになり $\alpha$ -TCPが完全にHAPに変化しない。

処理時間が長すぎると、ジルコニア焼結体表面が正方晶ジルコニアから単斜晶ジルコニアに相転移し、この相転移が進むと表面にクラックが発生し、強度が劣化してしまい。特に、 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では相転移速度が大きいため、処理時間を短くする。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが本発明はその要旨を超えない限り下記実施例において限定されるものではない。

#### 実施例

内容積250mlのジルコニア製ボールミルポットに蒸留水24.6gと分散剤としてポリアクリル酸アンモニウムの40wt%水溶液0.63gを入れて混合した後、イットリア部分安定化ジルコニア126.2gと10mmφのジルコニアボール400gを加えた。これを振動ボールミル及び回転ボールミルで湿式粉碎処理してジルコニアスラリーを得た。このスラリーの135gに42wt%溶液の結合剤2.68gと消泡剤0.056gを添加して30分間混合した後、ロータリーエバポレーター中で20 Torrで20分間減圧脱泡した。このスラリーを $35^{\circ}\text{C}$ の室温下で12mmφ×150mmの円柱状に固形鋳込成形した。これを $35^{\circ}\text{C}$ で1昼夜乾燥した後、施盤を用いて4.5mmφ×30mmの円柱状に機械加工してジルコニア成形体を得た。

次に、内容積250mlのアルミナ製ボールミルポットに蒸留水38.6gと分散剤としてポリアクリル酸アンモニウムの40wt%水溶液0.96gを入れて混合した後、ヒドロキシアパ

タイト粉末36.0gとイットリア部分安定化ジルコニア粉末24.0g及び10mmφのジルコニアボール400gを加えた。

これを振動ボールミル及び回転ボールミルで湿式粉碎処理して、ヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合スラリーを得た。このスラリーの93gに42wt%水溶液の結合剤13.3gと消泡剤0.028g及び蒸留水21.3gを添加して30分間混合した後、ロータリーエバポレーター中で20 Torrで20分間減圧脱泡した。

50mlガラスビーカー中にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合スラリーを入れ、このスラリー中に前記の機械加工したジルコニア成形体を長手方向の半分の15mmだけ30秒間浸漬して、ジルコニア成形体表面にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合粉末を被覆した。

これを $35^{\circ}\text{C}$ で1昼夜乾燥した後 $90^{\circ}\text{C}$ で1昼夜乾燥した。さらにこれを電気炉中で500℃まで $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温して500℃で1時間保持して脱脂した後、 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し

て1250℃で24時間焼成した。

さらに、これを1000℃で24時間水熱処理した。

このようにして、ジルコニア焼結体の表面にヒドロキシアパタイトとジルコニアの混合物からなる多孔質焼結体の被覆層を有するセラミックス製インプラントを得た。

(発明の効果)

以上述べた方法によれば、機械的強度が高く、生体内で破損せず、かつ芯材と強固に接合させた生体活性な表面多孔層を有するセラミックス製インプラントを容易に得ることができ、従って人工歯根、人工関節、人工骨などの生体インプラント材料として好適に利用することができる。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

ほかノ名